

B_n ($n = 2-15$) 团簇的几何结构和电子性质*

刘立仁 雷雪玲 陈 杭 祝恒江†

(新疆师范大学数理信息学院, 乌鲁木齐 830054)

(2008 年 10 月 6 日收到 2009 年 3 月 2 日收到修改稿)

应用密度泛函理论中的 B3LYP 方法计算并分析了不同生长模式下 B_n ($n = 2-15$) 团簇的几何结构及电子性质. 同时, 比较和讨论了不同生长模式下硼团簇的原子束缚能、能级间隙和第一电离势. 研究表明: 直线构型稳定性最低, 金属性较强, 尤其在 $n = 8$ 时能隙仅有 0.061 eV, 说明该团簇已具有金属特征. 平面或准平面构型稳定性最高, 非金属性强. 立体构型的稳定性与金属性介于直线和平面构型之间. 另外, 还讨论了基态团簇的束缚能、能量二阶差分、能级间隙和第一电离势随团簇尺寸的变化. 结果表明 B_{12} 与 B_{14} 是幻数团簇.

关键词: B_n 团簇, 密度泛函理论, 几何结构, 电子性质

PACC: 3640, 3640B

1. 引 言

以团簇为基元 (building block) 设计和组装不同维度和不同尺度的纳米聚合材料在原子与分子物理的基础研究及应用研究中都具有重要意义. 然而, 寻找这样的基元仍是一项艰巨的工作. 自从 1985 年 Kroto 等^[1]发现高稳定性的 C_{60} 团簇以后, 人们便试图寻找其他元素的高稳定性团簇. 纵观元素周期表, 硼是最轻的三价主族元素, 具有特殊的 $2s^2 2p^1$ 价电子层结构, 易于形成 sp^2 杂化, 因此硼和掺硼团簇极可能具有类似 C_{60} 的稳定性, 从而具有重要的应用价值.

目前, 关于硼团簇及掺杂硼团簇^[2-15]的理论和实验研究都十分活跃, 这些研究从不同的角度对硼团簇做了一定的分析. 实验方面, 人们已经通过分子束外延技术和激光烧蚀技术合成了硼团簇, 并通过飞行时间质谱技术研究了它的性质, 预言纯硼团簇是三维结构^[2]. 理论方面的报道很多, 其中 Boustani^[3]采用从头计算方法研究了小硼团簇 B_n ($n = 2-14$) 的几何和电子结构, 预言 $n > 9$ 时, 硼团簇的最终结构主要由六边锥或五边锥组成, 以准平面或凸起结构作为空心球或纳米管的表面部分. Lau 等^[4,5]报道了 B_{12} 和 B_{24} 的几何结构与振动性质, 指出

B_{12} 的基态结构是凸平面, B_{24} 的基态结构为双环结构. Li 等^[6-8]报道了 B_8 , B_7 和 B_5 的结构和稳定性, 指出它们的基态构型分别是硼原子位于中心的七边形、六边锥和平面五边环结构. 另外, 对 B_6 , B_4 , B_3 和 B_2 的结构和稳定性也都有相关报道^[9-11]. 尽管人们围绕硼团簇开展了许多研究工作, 但这些研究都比较分散, 所研究的团簇尺寸单一或较小, 高稳定性的硼基团簇尚没有找到. 另外, 硼块体属于非金属, 但随着分割的无限减小是否会出现金属特征? 出现金属特征的尺寸又是多少? 据作者所知, 目前尚无对硼团簇金属性讨论的文献报道. 基于以上原因, 本文利用密度泛函理论的 B3LYP/6-31+G(d,p) 方法对 B_n ($n = 2-15$) 团簇进行系统的研究并讨论其金属性, 以求找到稳定性较高或具有奇异性质的团簇基元, 为今后设计和组装具有特殊功能的大分子纳米材料提供理论指导.

2. 理论与计算方法

本文基于密度泛函理论^[16-18]在 B3LYP^[19]/6-31G+(d,p) 水平上对 B_n ($n = 2-15$) 团簇的几何结构和电子性质进行计算. 全部计算使用版本为 E.01 的 Gaussian03 程序包^[20]. 计算中采用的能量收敛精度为 10^{-6} a.u., 最大力的收敛精度为 10^{-4} a.u..

* 新疆师范大学研究生科技创新基金(批准号 20081202) 新疆师范大学优先发展学科基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhj@xjnu.edu.cn

对每一个确定尺寸的 B_n ($n = 2-15$) 团簇, 异构体的初始构型设计如下: 首先限制其对称性, 分别按照直线构型、平面构型、立体构型进行优化, 如四个原子等间距的直线构型 ($D_{\infty h}$)、平面的正方形 (D_{4h})、正四面体构型 (T_d)。然后不做任何对称性限制进行无偏的优化, 即以任意原子间距的直线构型、任意四边形和任意立体构型为初始构型进行优化。计算中的原子间距都是随机给定的。为了确信最后得到的是基态结构, 在每一个初始构型随机给定的原子间距基础上进行原子弛豫, 即增加或减小原子间距离再进行几何优化。整个计算工作中同时考虑了不同的拓扑结构。以平面构型为例, 考虑了按照硼双链模式生长的平面构型、按照任意多边形模式生长的平面构型等等。考虑到自旋多重度的影响, 对于价电子数为偶数的团簇, 从自旋单重态开始优化 ($S = 1, 3, 5, 7, \dots$), 对于价电子数为奇数的团簇, 从自旋双重态开始优化 ($S = 2, 4, 6, 8, \dots$), 一直优化到其可能具有的最高自旋多重度。最后, 在不同的自旋多重度下选出能量最低且频率为正的结构为该团簇的基态结构。

3. 结果分析与讨论

3.1. 团簇的几何构型

利用上述计算方法, 得到了 B_n ($n = 2-15$) 团簇的一维直线构型、二维平面或准平面构型和三维立体构型, 见图 1—图 3。

计算得到, B_2 键长为 0.1620 nm, 振动频率为 1004.44 cm^{-1} , 与已有理论计算值 (键长为 0.1617 nm, 振动频率为 1004.50 cm^{-1})^[11] 和实验结果 (键长为 0.1590 nm, 振动频率为 1051.30 cm^{-1})^[21, 22] 符合很好, 这说明计算选用的方法是恰当的。

B_3 的直线构型键长分别为 0.1565 和 0.1564

nm, 具有 $D_{\infty h}$ 对称性, 自旋二重态。平面构型是等边三角形, 键长为 0.1555 nm, 电子态为 $^2A'$, 能量比直线构型低 2.785 eV。所以 B_3 的基态结构为等边三角形, 与文献 [10] 用从头算方法得到的等边三角形构型 (键长为 0.15480 nm, 电子态为 $^2A'_1$) 相近。

B_4 的直线构型平均键长为 0.1549 nm, 电子态为 $^1A'$ 。平面的近等边菱形结构是基态构型, 能量比直线构型低 4.343 eV, 键长为 0.1530 nm, 锐角为 76.1° , 与文献 [10] 得到的结果 (键长为 0.1523 nm, 锐角为 76.5°) 符合, 与文献 [23] 所研究的构型数据不一致。

B_5 线型结构的平均键长是 0.1546 nm, 电子态为 $^2A''$ 。其二维平面五边形是基态构型, 能量比线型结构低 3.603 eV, 比立体结构低 2.535 eV。键长、键角均与文献 [8] 用 B3LYP/6-311+G* 方法计算得到的键长、键角相符。 B_5 的立体构型是具有 C_{2v} 对称性的船状结构, 电子态是 2A , 与文献 [8] 所得结果相符。

B_6 的一维构型是 S 形的准直线结构, 平均键长为 0.1610 nm, 电子态为 $^2A'$ 。其二维构型为半圆状平面六边形, 具有 C_s 对称性, 电子态为 1A , 与文献 [9] 用密度泛函理论研究的构型相似。 B_6 的基态构型是具有 C_{5v} 对称性的五边锥立体结构, 能量比准直线构型低 5.294 eV, 比平面构型低 0.361 eV, 与文献 [9] 研究的六边形基态结构不同。

B_7 的直线构型平均键长为 0.1547 nm, 电子态是 $^2A'$ 。二维结构是 B 双链交错组成的平面构型, 具有 C_2 对称性, 电子态为 2A 。文献 [7, 24] 用不同的方法研究了类似的二维构型, 但对于此构型的电子态结果不一致。 B_7 的基态结构是近立体构型的六边锥, 具有 C_{2v} 对称性, 电子态为 2A 。其能量比直线构型低 5.535 eV, 比平面构型低 1.060 eV。

B_8 的直线构型平均键长为 0.1546 nm, 与文献

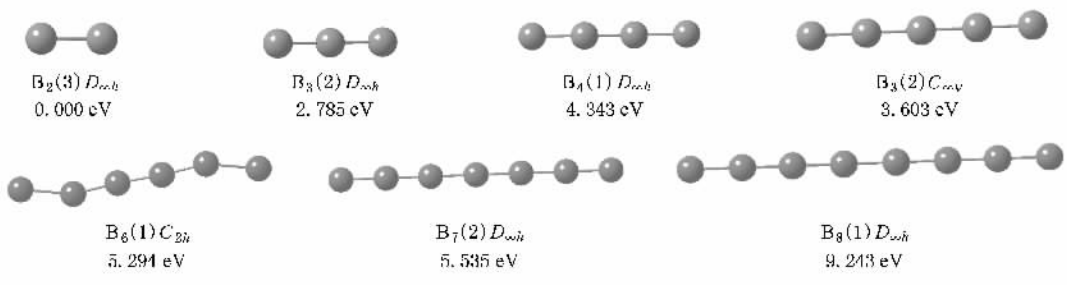


图 1 B_n ($n = 2-8$) 团簇的一维直线构型 括号内为自旋多重度 构型下方给出的是其相对基态的能量

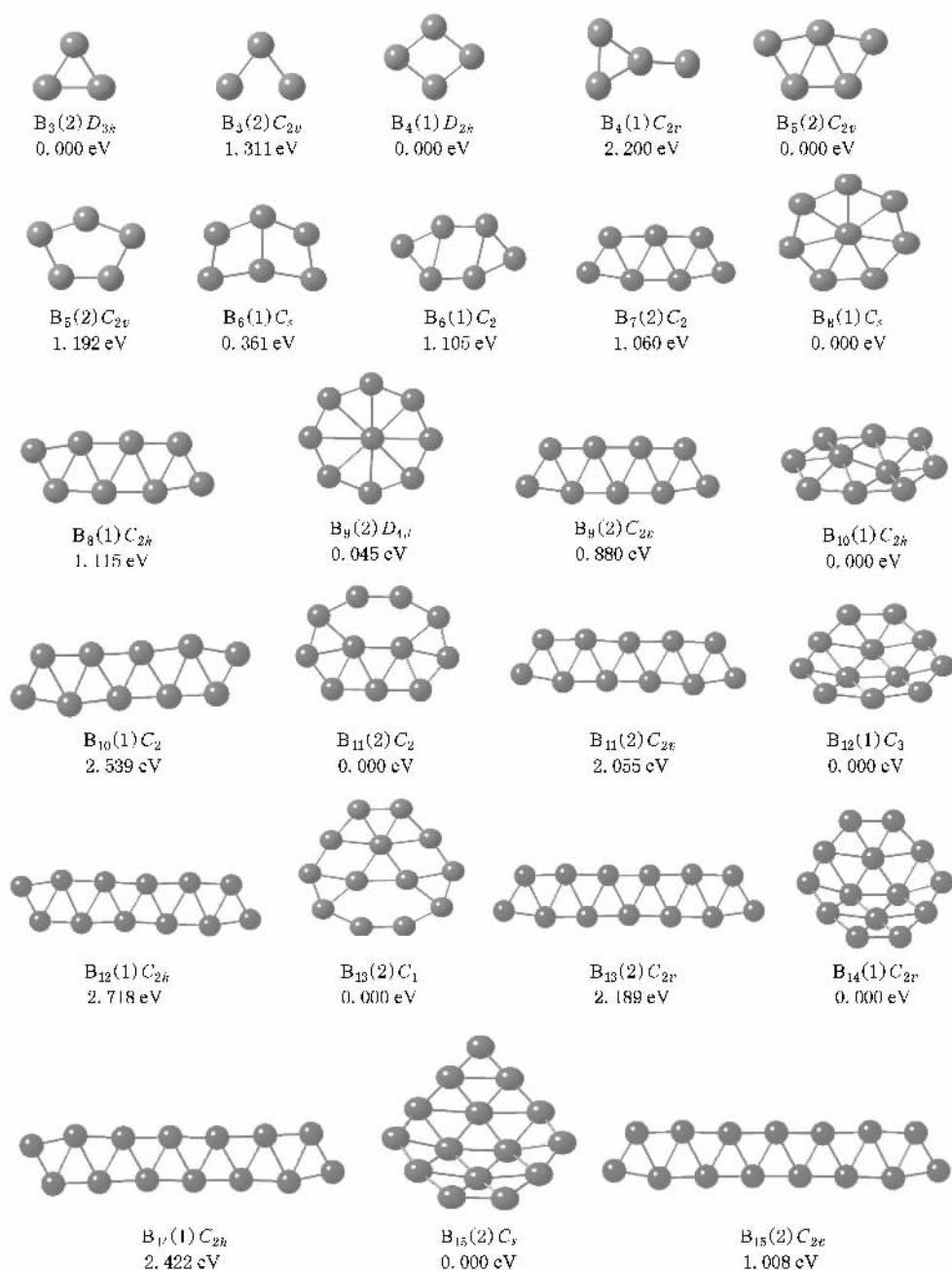


图2 B_n ($n = 3-15$) 团簇的二维平面或准平面构型 括号内为自旋多重度, 相同尺寸下构型按能量由低到高排列, 构型下方给出的是其相对基态的能量

[6] 的研究结果相近. B_8 的基态构型是中心硼原子的平面七边形, 能量比直线结构低 9.243 eV, 比立体结构低 2.077 eV. 关于 B_8 平面构型的文献报道较多^[3, 6, 25, 26] 结果基本一致, 即为中心硼原子的平面七边形. B_8 的立体构型为畸变的六边双锥, 具有 C_2 对称性和 1A 电子态, 与文献 [6] 的研究结果相近, 与文献 [3] 得到的六边双锥不同.

B_9 的平面构型是中心硼原子的八边形, 与文献

[25, 26] 预言的基态结构相同. 立体构型是七边双锥, 能量仅低于平面结构 0.045 eV, 因此很难确定 B_9 的基态构型. 文献 [3] 曾预言 B_9 的基态结构是立体七边双锥.

B_{10-15} 团簇平面或准平面构型的能量低于相同尺寸下立体构型的能量, 即 B_{10-15} 团簇的基态结构均是平面或准平面构型. 关于 B_{10-15} 团簇立体构型的研究并不多见, 其中 B_{13-15} 的立体构型目前均未见文

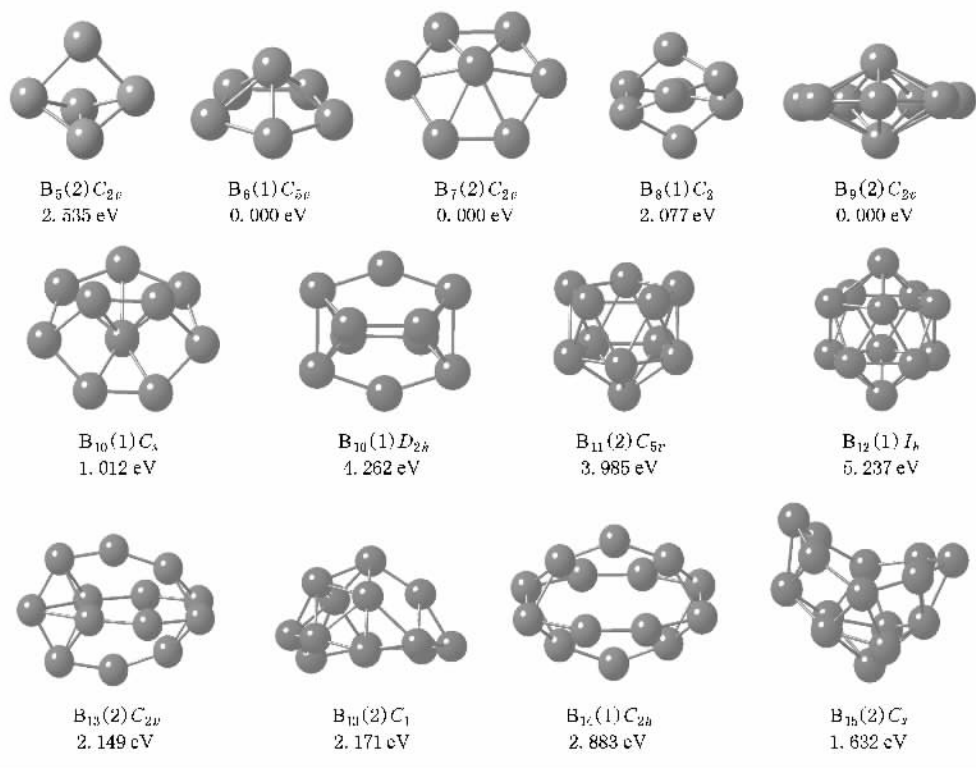


图3 B_n ($n=5-15$)团簇的三维立体构型 括号内为自旋多重度 相同尺寸下构型按能量由低到高排列 构型下方给出的是其相对基态的能量

献报道.值得指出的是, B_{12} 二十面体(图3)是硼化学中一个非常重要的基本结构单元,大多数硼氢化合物及其负离子都与这一结构有关^[27].而通过比较优化结果发现, B_{12} 二十面体的总能量比 B_{12} 准平面构型的总能量高出 5.237 eV,即 B_{12} 的二十面体构型相对不稳定.

由以上对硼团簇在不同维度、不同尺度下几何结构的分析可知, $n=3-5, 8$ 时,只有平面构型是基态结构; $n=6, 7, 9$ 时,立体构型是基态结构; $n>8$ 时,直线构型退出基态结构的竞争,只有平面或准平面构型与立体构型竞争团簇基态结构. $n=9$ 时,平面结构与立体结构竞争相当激烈,不易确定基态构型. $n=10-15$ 时,团簇的基态结构均是平面或准平面构型.

3.2. 团簇的稳定性及电子性质

为了说明团簇的稳定性及电子性质,本文计算了不同生长模式下 B_n ($n=2-15$)团簇每个原子的束缚能 E_b 、能级间隙 E_{gap} 和第一电离势 E_{VIP} .

团簇的原子束缚能 E_b 定义如下:

$$E_b(n) = [nE(B) - E(B_n)]/n, \quad (1)$$

其中 $E(B)$ 为孤立硼原子的能量, $E(B_n)$ 为相应 B_n 团簇的能量.当团簇原子数 $n \rightarrow \infty$ 时, E_b 成为对应块体的内聚能,每个原子的束缚能均为正值.图4所示为不同维度下团簇的原子束缚能随尺寸的变化.

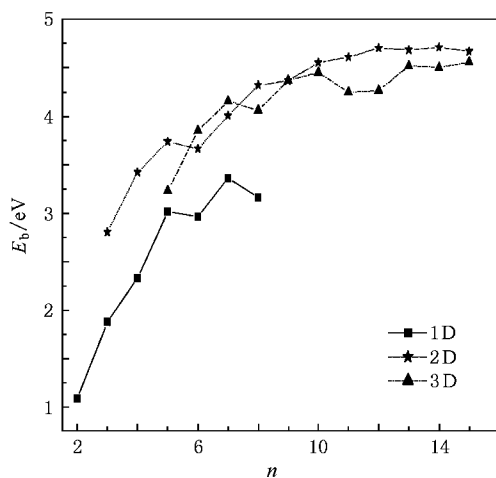


图4 不同维度下 B_n 团簇的原子束缚能 E_b 随尺寸的变化

E_b 反映了团簇稳定性方面偏离块体的程度.从图4可以看出,一维线型结构的原子束缚能最小,

表明线型结构的稳定性最低. 当 $n = 9$ 时, 立体构型的原子束缚能仅高于平面构型 0.005 eV , 同样说明了平面结构与立体结构竞争基态团簇的激烈性, 与上述对 B_9 几何构型的分析相一致. 当 $n \geq 10$ 后, 平面和准平面构型的原子束缚能最高, 说明在此范围内硼团簇的平面或准平面构型稳定性最高, 同样支持了以上对几何构型分析得出的结果.

能隙的大小在一定程度上说明团簇金属性的强弱, 能隙越小金属性越强, 反之非金属性越强. 另外, 能隙的大小也反映团簇稳定性的高低, 能隙越大稳定性越高, 反之稳定性越低. 图 5 所示为不同维度下 B_n 团簇的能隙随尺寸的变化.

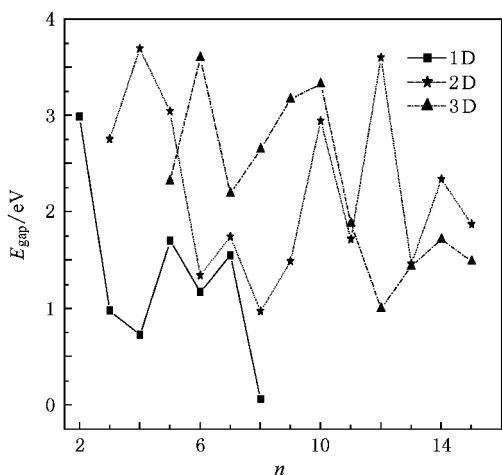


图 5 不同维度下 B_n 团簇能隙 E_{gap} 随尺寸的变化

由图 5 可以看出, 当 $n \geq 3$ 时硼团簇的一维构型能隙最小, 说明一维构型的硼团簇金属性相对较强, 同时也说明一维构型最不稳定, 这与分析 E_b 得出的结果一致. 值得注意的是, 直线构型 $n = 8$ 时团簇能隙非常低 (0.061 eV), 表明其已具有金属特征. 当 $n = 6-10$ 时硼团簇的立体构型能隙最高, 说明该尺寸范围内立体构型的金属性相对较弱, 同时也说明其稳定性较强. 由图 5 还可以看出, 当 $n = 10$ 时团簇的立体构型和准平面构型同处于峰值, 但分析能量发现立体构型的能量高出准平面构型 1.012 eV . 这表明虽然立体构型对于基态有竞争性, 但 B_{10} 的基态结构还是准平面构型. 当 $n = 12-15$ 时, 硼团簇的准平面构型比立体构型能隙高, 说明该尺寸范围内准平面构型的金属性最弱, 同时也说明其稳定性最强. 值得注意的是, $n = 12$ 二十面体结构的能隙在所有立体构型中最低, 说明二十面体具有较强的金属性, 这也许是二十面体作为重要的基本结构单

元得到普遍应用的原因.

有关硼团簇电离势的计算作者尚未见有文献报道. 根据以上优化所得的几何结构, 计算得到了团簇的第一类垂直电离势, 以下简称电离势, 用 E_{VIP} 标记. 计算公式如下:

$$E_{\text{VIP}} = E_{B_n^+} - E_{B_n}, \quad (2)$$

其中, $E_{B_n^+}$ 为 B_n^+ 团簇保持 B_n 的构型得到的自由能, E_{B_n} 为 B_n 团簇的自由能. 图 6 所示为电离势 E_{VIP} 随原子数 n 的变化.

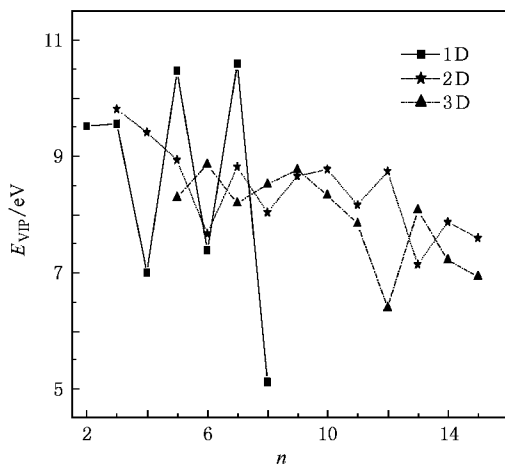


图 6 不同维度下 B_n 团簇电离势 E_{VIP} 随尺寸的变化

从图 6 可以看出, 不论是直线构型、平面构型还是立体构型, 其电离势随原子数的增加总体上都呈下降趋势, 表明硼团簇随原子数的增加失电子能力增强, 在一定程度上反映了团簇的金属性增强. 在一维构型中 $n = 8$ 时具有最低的电离势 (5.111 eV), 从另一个侧面又说明此构型具有较强的金属性. 在 $n = 12$ 时, 准平面构型和立体二十面体一个处于峰值一个处于谷值, 说明前者金属性弱后者金属性强, 与图 5 所得结果一致.

为了更全面地进行分析, 下面研究各尺寸下的基态团簇. 计算了基态团簇的束缚能 E_b 、能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 、能级间隙 E_{gap} 和电离势 E_{VIP} , 所得结果如表 1 所列.

由表 1 数据可知: 对于基态 B_n ($n = 2-15$) 团簇, E_b 随着原子数的增加逐渐增大, 在 $n = 12, 14$ 时出现相对峰值. $\Delta_2 E$ 在 $n = 3, 5, 8, 10, 12, 14$ 时出现峰值, 说明具有这些原子数的硼团簇具有相对高的稳定性. E_{gap} 在 $n = 4, 6, 9, 12, 14$ 时出现峰值, 表明具有相应原子数的硼团簇具有相对高的稳定性. 总

表 1 基态 B_n ($n = 2-15$) 团簇的束缚能 E_b 、能量二阶差分 $\Delta_2 E$ 、能级间隙 E_{gap} 和电离势 E_{VIP}

团簇	E_b/eV	$\Delta_2 E/\text{eV}$	E_{gap}/eV	E_{VIP}/eV
B_2	1.360	-2.976	2.984	9.516
B_3	2.800	0.436	2.753	9.802
B_4	3.413	0.244	3.687	9.355
B_5	3.732	0.607	3.142	8.455
B_6	3.843	-1.582	3.594	8.663
B_7	4.150	0.521	2.189	7.915
B_8	4.313	0.695	0.971	7.961
B_9	4.364	-1.423	3.167	8.507
B_{10}	4.546	1.037	2.941	8.505
B_{11}	4.601	-0.572	1.717	7.923
B_{12}	4.695	1.278	3.595	8.619
B_{13}	4.676	0.577	1.460	7.021
B_{14}	4.701	0.920	2.337	7.717
B_{15}	4.661	0.742	1.871	6.443

之, 结合对 E_b 、 $\Delta_2 E$ 和 E_{gap} 的分析得出 $n = 12, 14$ 是团簇的幻数. 从总体上看, 基态团簇的电离势随 n

的增加呈下降趋势, 表明硼团簇随原子数的增加失电子能力增强, 反映了团簇金属性增强. 另外, 基态硼团簇的电离势随尺寸的变化具有一定的奇偶振荡, 这种奇偶振荡规律主要是由电子配对效应引起的.

4. 结 论

本文应用密度泛函理论中的 B3LYP 方法对 B_n ($n = 2-15$) 团簇的几何结构和电子性质进行了系统研究. 硼团簇的直线构型稳定性最低, 金属性强; 平面或准平面构型稳定性最高, 非金属性强; 立体构型的稳定性与金属性介于直线和平面构型之间. 硼团簇的一维生长模式最大限度是 8 个硼原子, 且 $n = 6$ 时是准直线结构. 硼团簇的自旋多重度随原子数的增加呈奇偶交替变化, B_{12}, B_{14} 是幻数团簇. 总体上, 硼团簇的金属性随原子数的增加而增强. 受电子配对效应的影响, 基态硼团簇的电离势随尺寸的变化具有一定的奇偶振荡性.

[1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162

[2] Hanley L, Whitten J L, Anderson S L 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 5803

[3] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16426

[4] Lau K C, Deshpande M, Pandey R 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **102** 656

[5] Lau K C, Deshpande M, Pati R, Pandey R 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **103** 866

[6] Li Q S, Zhao Y, Xu W G, Li N 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **101** 219

[7] Li Q S, Gong L F, Gao Z M 2004 *Chem. Phys. Lett.* **390** 220

[8] Li Q S, Jin H W 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 7042

[9] Ma J, Li Z H, Fan K N, Zhou M F 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 708

[10] Zhai H J, Wang L S, Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zakrzewski V G 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 9319

[11] Yang C L, Zhu Z H, Wang R, Liu X Y 2001 *J. Mol. Struct.: Theochem* **548** 47

[12] Lei X L, Wang Q L, Yan Y L, Zhao W J, Yang Z, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4484 (in Chinese) [雷雪玲、王清林、闫玉丽、赵文杰、杨致、罗有华 2007 物理学报 **56** 4484]

[13] Lei X L, Zhu H J, Ge G X, Wang X M, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5491 (in Chinese) [雷雪玲、祝恒江、葛桂贤、王先明、罗有华 2008 物理学报 **57** 5491]

[14] Yang Z, Yan Y L, Zhao W J, Lei X L, Ge G X, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2590 (in Chinese) [杨致、闫玉丽、赵文杰、雷雪玲、葛桂贤、罗有华 2007 物理学报 **56** 2590]

[15] Lei X L, Zhu H J, Wang X M, Luo Y H 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 1655 (in Chinese) [雷雪玲、祝恒江、王先明、罗有华 2008 物理化学学报 **24** 1655]

[16] Parr R G, Yang W 1989 *Density-functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: Oxford University Press)

[17] Labanowski J K, Andzelm J W 1991 *Density Functional Methods in Chemistry* (New York: Springer-Verlag)

[18] Andzelm J, Wimmer E 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1280

[19] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785

[20] Fresh M J, Trucks G W, Schlegel H B et al 2004 *Gaussian 03 Revision E.01* (Wallingford: Gaussian Inc.)

[21] Lide D R 2006 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (87th ed) (New York: CRC Press) p. 82

[22] Rosen B 1970 *Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules* (Oxford: Pergamon Press)

[23] Niu J, Rao B K, Jena P 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 132

[24] Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zhai H J, Wang L S 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 3509

[25] Aihara J I, Kanno H, Ishida T 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 13324

[26] Zhai H J, Alexandrova A N, Birch K A, Boldyrev A I, Wang L S 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 6004

[27] Li B R 2004 *Structural Chemistry* (Beijing : Higher Education Press) 社]
(in Chinese) [李炳瑞 2004 结构化学 (北京 : 高等教育出版

Geometry and electronic properties of B_n ($n = 2-15$) clusters^{*}

Liu Li-Ren Lei Xue-Ling Chen Hang Zhu Heng-Jiang[†]

(*School of Maths-Physics and Information Science , Xinjiang Normal University , Urumqi 830054 , China*)

(Received 6 October 2008 ; revised manuscript received 2 March 2009)

Abstract

The geometry and electronic properties of B_n ($n = 2-15$) clusters with different growth pattern were calculated and analyzed by using the density functional theory at B3LYP level. The energy gap , first ionization potential and binding energy per atom of boron clusters were also discussed. The results show that linear structures are unstable and are strongly metallic , especially for $n = 8$, which has an energy gap as low as 0.061 eV , indicating the metallic characteristic. Planar and quasi-planar structures are most stable and weak in metallicity. The stability and metallicity of tree-dimensional structures are intermediate between those of the linear and the planar or quasi-planar structures. Furthermore , we also analyzed the electronic properties of ground-state clusters , including the binding energy per atom , second difference in energy , energy gap and the first ionization potential. The results show that B_{12} and B_{14} are magic-number clusters.

Keywords : B_n clusters , density functional theory , geometry , electronic properties

PACC : 3640 , 3640B

^{*} Project supported by the Science and Technology Innovation Foundation for Graduate Students of Xinjiang Normal University ,China(Grant No. 20081202) and the Prior Developing Discipline Foundation of Xinjiang Normal University , China.

[†] Corresponding author. E-mail : zhj@xjnu.edu.cn